



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 101 48 659 C 1

⑤① Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/83
F 16 D 65/12
F 16 D 13/38

②① Aktenzeichen: 101 48 659.6-45
②② Anmeldetag: 2. 10. 2001
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 2. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
SGL CARBON AG, 65203 Wiesbaden, DE

⑦④ Vertreter:
Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 65203 Wiesbaden

⑦② Erfinder:
Bauer, Moritz, 86153 Augsburg, DE; Heine, Michael,
Dr., 86695 Allmannshofen, DE; Gruber, Udo, 86356
Neusäß, DE; Hüner, Ronald, Dr., 86405 Meitingen,
DE; Kienzle, Andreas, Dr., 86672 Thierhaupten, DE;
Rahn, Andreas, 86637 Wertingen, DE;
Zimmermann-Chopin, Rainer, Dr., 86679 Ellgau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	197 11 829 C1
DE	198 56 721 A1
DE	198 34 571 A1
DE	197 10 105 A1
EP	07 88 468 B1

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien und Verwendung dieser Hohlkörper

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien, wobei im ersten Schritt Kerne hergestellt werden, deren Form der der Hohlräume entspricht, im zweiten Schritt ein Grünkörper hergestellt wird, indem in eine Form die genannten Kerne und eine preßfähige Masse gefüllt werden, wobei die preßfähige Masse Kohlenstoffasern und/oder Kohlenstoffäden und Pech und/oder Harze enthält, im dritten Schritt der Grünkörper durch Erwärmen unter Druck verfestigt wird, im vierten Schritt der verfestigte Grünkörper durch Erhitzen unter Ausschluß von Oxydationsmitteln zu einem C/C-Körper carbonisiert wird und gegebenenfalls im fünften Schritt der C/C-Körper unter Erhalt seiner Form mit flüssigem Metall infiltriert wird, wobei zumindest teilweise eine Bildung von Carbiden abläuft, wobei die Kerne aus einem Material bestehen, das nicht schmelzbar ist, jedoch oberhalb der Härtungstemperatur der Druckformgebung der Preßmasse zumindest soweit schwindet, daß sich der geschwundene Kern aus dem carbonisierten Körper entnehmen läßt, nach diesem Verfahren hergestellte Hohlkörper sowie deren Verwendung als Brems-, Kupplungs- und Reibscheiben.

DE 101 48 659 C 1

DE 101 48 659 C 1

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur endkonturnahen Herstellung eines porösen faserverstärkten Kohlenstoffhaltigen Formkörpers mit Ausnehmungen oder Hohlräumen, insbesondere eines faserverstärkten C/C-Körpers (mit Kohlenstofffasern verstärkter Kohlenstoff, engl. "CFC" oder "CFRC", carbon fibre reinforced carbon), der aus binderhaltigen Faserstoffmassen mittels eines Preßvorganges unter Verwendung von Preßkernen geformt und in einer nachfolgenden thermischen Behandlung zu C/C umgesetzt wird, sowie gegebenenfalls die Nachverdichtung dieses porösen faserverstärkten Kohlenstoff-haltigen Formkörpers unter Ausbildung einer Kohlenstoff-haltigen keramischen Matrix, insbesondere durch eine Flüssigmetall-Infiltration in den C/C-Körper, wobei die Matrix dann Metalle und Metallcarbide sowie gegebenenfalls Reste von nicht umgesetztem Kohlenstoff enthält.

[0002] Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft insbesondere die Herstellung von mit Kohlenstofffasern verstärkten keramischen Verbundwerkstoffen mit Ausnehmungen und Hohlräumen, welche über die Flüssigmetallinfiltration mit Siliciumschmelzen unter Reaktion zumindest eines Teiles des Kohlenstoffes zu Siliciumcarbid in mit Kohlenstofffasern verstärkte Verbundwerkstoffe mit SiC-haltiger oder Kohlenstoff und SiC-haltiger Matrix (C/SiC- oder C/C-SiC-Werkstoffe) umgesetzt werden. Anwendung finden diese Verbundwerkstoffe insbesondere bei Brems-, Kupplungs- und Reibscheiben, sowie als hochtemperaturbeständige Konstruktionswerkstoffe.

[0003] Heutzutage überwiegend verwendete Materialien für Brems scheiben im Automobilbau sind Stahl oder Grauguß, und in der Luftfahrt mit Kohlenstofffasern verstärkte Kohlenstoff-Werkstoffe (C/C). Die geforderten Eigenschaften der Scheibenmaterialien sind dabei hohe mechanische Stabilität, Temperaturbeständigkeit, Härte und Verschleißfestigkeit gegenüber dem Reibpartner in der Reibpaarung der Bremse. Die Einsatztemperatur bisher verwendeter Graugußbrems scheiben ist dabei durch den Schmelzpunkt des Materials limitiert. Die mechanische Versagenstemperatur liegt, abhängig von der Belastung, bereits deutlich unterhalb des Schmelzpunktes. Weiterhin tritt durch Umwandlung des metallischen Gefüges beim Erhitzen die Gefahr einer Rißbildung in den Scheiben auf. Die Verwendung von faserverstärkter Keramik als Werkstoff für Brems scheibenanwendungen erweist sich als Lösung für diese Problematik. Insbesondere Werkstoffe auf der Basis von mit Kohlenstofffasern verstärktem Siliciumcarbid (C/SiC) haben sich für diese Anwendung als geeignet erwiesen. Die Vorteile dieses Materials sind die niedrigere Dichte (damit niedrigeres Gewicht bei gleichem Volumen), die hohe Härte und Temperaturbeständigkeit bis ca. 1400°C und nicht zuletzt die extrem hohe Verschleißbeständigkeit. Das deutlich geringere Gewicht von Brems scheiben aus diesen C/SiC-Werkstoffen erweist sich als positiver Einflußfaktor zur Verbesserung des Komforts und der Sicherheit durch die Reduktion der ungefederten Massen bei Kraftfahrzeugen und als wirtschaftlicher Faktor im Bereich der Luftfahrt. Die große Härte und Verschleißbeständigkeit von C/SiC-Bauteilen ermöglicht hier weit höhere Standzeiten im Vergleich zu bisher üblichen Materialien auf C/C-Basis oder Metallbasis.

[0004] Verfahren zur Herstellung von C/SiC-Bauteilen sind beispielsweise aus den Schriften DE-A 198 56 721, DE-C 197 11 829 und DE-A 197 10 105 bekannt und umfassen unter anderem die folgenden Schritte:

- Herstellen einer preßfähigen Mischung aus Kohlenstoff-haltigen Fasern oder Faserbündeln, die mit einer Beschichtung überzogen sein können, einerseits und Füllmitteln und/oder Bindemitteln wie beispielsweise Harzen und/oder Pech andererseits,
- Formgebung der Mischung unter Druck und Temperatur und Carbonisierung der Kohlenstoff-haltigen Füll- und Bindemittel zur Herstellung eines Formkörpers, insbesondere eines aus mit Kohlenstofffasern verstärktem Kohlenstoff bestehenden Formkörpers (C/C) und gegebenenfalls Graphitierung
- Infiltrieren zumindest einer Randschicht des Formkörpers mit einer Silicium-Schmelze und zumindest partielle Reaktion des Kohlenstoffes im Formkörper zu SiC, wobei sich ein Formkörper bildet, der wenigstens in der Randschicht aus einer Verbundkeramik mit in einer Matrix aus überwiegend SiC, Si und C eingebetteten, Kohlenstoff-haltigen Fasern besteht (hier ebenfalls als C/SiC bezeichnet).

[0005] Im folgenden soll unter C/SiC allgemein auch die Werkstoffvariante verstanden werden, bei der wie oben beschrieben nur eine Randschicht siliciert wird.

[0006] Zu den üblichen Herstellungsverfahren gehören auch diejenigen, bei denen der C/C-Körper über die Flüssig- oder Gas-Phase mit Kohlenstoff-Vorläufern ("carbon precursors", Substanzen, die beim Erhitzen unter Ausschluß von oxydierenden Medien Kohlenstoff bilden) oder mit Kohlenstoff nachverdichtet wird, oder die Matrix aus überwiegend SiC, Si und C durch eine Gasphaseninfiltration (CVD, Chemical Vapour Deposition, oder CVI, Chemical Vapour Infiltration) oder durch die Pyrolyse von Si-haltigen präkeramischen Polymeren erzeugt wird.

[0007] Heutige metallische Brems scheiben besitzen häufig von Luft durchströmte Lüftungsschlitze oder -kanäle innerhalb der Scheibe, um das Temperaturniveau der Scheibe zu reduzieren und den Verschleiß der Reibbeläge bei hoher Belastung zu senken. Derartige Lüftungskanäle werden auch bei Brems scheiben aus keramischen Materialien ausgebildet, besonders um das Temperaturniveau mit Rücksicht auf Bremsbeläge und weitere Systemkomponenten zu senken.

[0008] Ein Verfahren zur Herstellung von Reibeinheiten aus C/C-SiC-Werkstoff mit Lüftungskanälen, Hohlräumen und Ausnehmungen, bei dem ein endkonturnah strukturierter poröser Kohlenstoffkörper mit flüssigem Silicium infiltriert wird, ist aus der EP-B 0 788 468 bekannt. Dieses Verfahren nutzt den Umstand, daß sich die Siliciumflüssiginfiltration und Ausbildung der Si- und SiC-reichen Verbundwerkstoff-Matrix nahezu ohne Geometrieänderung des C/C-Vorkörpers vollzieht, so daß die Hohlräume und Ausnehmungen bereits im relativ weichen und gut zu bearbeitenden C/C-Vorkörper angelegt werden können und nicht erst in der sehr harten C/C-SiC-Verbundkeramik. Unter anderem wird vorgeschlagen, die Hohlräume und Ausnehmungen durch lösliche Kerne aus Schaumpolystyrol wie Styropor oder andere Hartschäume, durch pyrolysierbare Kerne aus Polyvinylalkohol, oder durch entnehmbare Kerne aus Gummi, Metall oder Keramik zu bilden.

[0009] Für die verwendete Druckformgebung mit thermischer Aushärtung der Preßmasse erweisen sich die hier als Matrixmaterial vorgeschlagenen Kunststoffe als zu weich und thermisch unbeständig. Die Behandlung mit Lösungsmitteln zur Entfernung der Kerne birgt die Gefahr der Zerstörung des im allgemeinen noch sehr weichen Vorkörpers. Diese Gefahr besteht ebenso bei der Pyrolyse des vorgeschlagenen Kunststoffes Polyvinylalkohol, der beim Erhitzen innerhalb der Vorform gasförmige Zersetzungsprodukte

bildet, die heftig austreten und den Formkörper sprengen können. Auch die üblichen Metalle und Keramiken sind für die thermischen Prozesse zur Härtung des druckgeformten Grünkörpers und dessen Carbonisierung zum C/C-Vorkörper aufgrund ihrer im allgemeinen unangepaßten thermophysikalischen Eigenschaften ungeeignet.

[0010] In der DE-C 198 34 571 wird ein weiteres Verfahren vorgeschlagen, Hohlräume in einem Werkstück aus C/SiC-Verbundkeramik zu bilden. Die Hohlräume entstehen bei der Vorformfertigung durch Druckformgebung unter Verwendung von Kernen aus Silicium, Siliciumlegierungen oder Si/BN-Mischungen. Dabei werden die Kerne bis zum Schritt der Flüssiginfiltration mit Silicium nicht aus der Vorform entfernt, sondern dienen vielmehr als Siliciumquelle für die Silicierung. Die Vorform muß vor dem Silicieren erhitzt und zu einem C/C-Vorkörper umgesetzt werden, wobei die organischen Bestandteile, wie zum Beispiel Binder, zersetzt werden und eine Schwindung der Vorform eintritt. Diese Schwindung führt zu einem Aufschumpfen des Vorkörpers auf die siliciumhaltigen Kerne, welche ihrerseits durch die Erhitzung noch zusätzlich eine thermische Expansion erfahren. Im allgemeinen treten hier unerwünschte Spannungen oder gar Zerstörungen in der Vorform auf, die es zu vermeiden gilt.

[0011] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, das zur endkontumahren Druckformgebung von faserverstärkten Kohlenstoff-haltigen Vorkörpern geeignet ist, wobei sich die Kerne ohne Beeinträchtigung des ausgehärteten Vorkörpers schonend, einfach und rückstandsfrei aus dem Vorkörper entfernen lassen.

[0012] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Kerne aus solchen nichtschmelzenden Materialien verwendet werden, die im weiteren thermischen Prozeß gegenüber dem (dem später gebildeten Hohlkörper entsprechenden) Vorkörper eine Schwindung aufweisen, die insbesondere durch einen Carbonisierungsschritt hervorgerufen werden kann, so daß sie sich leicht aus dem Vorkörper herausnehmen lassen. Die vom Kern befreiten Vorkörper können dann gegebenenfalls der Infiltration mit geschmolzenem Metall, insbesondere Silicierung, zur fertigen Verbundkeramik zugeführt werden.

[0013] Im Rahmen dieser Erfindung wird Silicium ebenfalls als Metall betrachtet.

[0014] Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien, wobei

- im ersten Schritt Kerne hergestellt werden, deren Form der von Hohlräumen in den Hohlkörpern entspricht,
- im zweiten Schritt ein Grünkörper hergestellt wird, indem in eine Preßform die Kerne und eine preßfähige Masse so gefüllt werden, daß die Position der Kerne der Position der zu bildenden Hohlräume entspricht, wobei die preßfähige Masse Kohlenstoffasern und/oder Kohlenstoffäden und Pech und/oder Harze enthält, welche bei Wärmebehandlung unter Ausschluß von Oxydationsmitteln Kohlenstoff-haltige Rückstände bilden,
- im dritten Schritt der Grünkörper durch Erwärmen auf eine Temperatur von 120°C bis 280°C unter Druck verfestigt wird,
- im vierten Schritt der verfestigte Grünkörper durch Erhitzen unter Ausschluß von Luft und anderen Oxydationsmitteln auf eine Temperatur von ca. 750°C bis ca. 1100°C zu einem C/C-Körper carbonisiert wird, und gegebenenfalls
- im fünften Schritt der C/C-Körper unter Erhalt sei-

ner Form mit flüssigem Metall infiltriert wird, wobei zumindest teilweise eine Reaktion des Kohlenstoff-Anteils der Matrix des C/C-Körpers mit dem Metall unter Bildung von Carbiden abläuft,

dadurch gekennzeichnet, daß die Kerne aus einem nicht schmelzbaren Material oberhalb der Härtungstemperatur bei der Druckformgebung der preßfähigen Masse zumindest um 10% des ursprünglichen Volumens schwinden und einen Pyrolyserückstand bei ca. 900°C von mindestens 25% der ursprünglichen Masse hinterlassen, so daß sich die Kerne aus dem carbonisierten Körper leicht entnehmen lassen. Die Schwindung setzt bevorzugt bei Temperaturen von mindestens 20°C oberhalb der Formgebungstemperatur des Grünkörpers (dritter Schritt) ein und beträgt bevorzugt mindestens 20% des ursprünglichen Kernvolumens und besonders bevorzugt mindestens 30%.

[0015] Bevorzugt ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des für die Kerne verwendeten Materials bis zu dessen Zersetzungstemperatur höchstens $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

[0016] Allgemein eignen sich zur Formung der Kerne die bekannten Formungsverfahren, wie Kalt- oder Heiß-Pressen, Spritzguß oder spanende Bearbeitung, je nach eingesetztem Material. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß im zweiten Schritt preßfähige Massen aus Fasern, thermisch aushärtbaren Bindern, und - insbesondere Kohlenstoff-haltigen-Zuschlagstoffen zu Grünkörpern mit Hohlräumen und/oder Aussparungen verpreßt werden.

[0017] Bevorzugt werden die Kohlenstoffaserschichten des C/C-Vorkörpers in der Nähe des Kerns in vorgegebener Vorzugsrichtung der Kohlenstoff-Verstärkungsfasern auf den Kern aufgebaut. Hierfür werden bevorzugt solche preßfähigen Massen verwendet, die Kohlenstoffasern mit einer mittleren Länge von mindestens 5 mm enthalten. Bevorzugt wird dann die preßfähige Masse des zweiten Schrittes so in die Form gefüllt, daß die Kohlenstoffasern in der Nähe des Kerns überwiegend parallel zur Richtung der höchsten Zugbeanspruchung des resultierenden Formteils orientiert sind. Überwiegend bedeutet in diesem Zusammenhang mindestens 50%.

[0018] Es ist auch möglich, die Kerne mit parallel gelegten und gebunden Kohlenstoffäden (englisch "tapes" oder "UDT" = unidirectional tapes genannt) zu umwickeln, und diese Hülle gegebenenfalls mit thermisch aushärtbaren Bindern zu fixieren. Auf diese Schicht vorzugsorientierter Kohlenstoffasern oder -fäden werden dann üblicherweise weitere preßfähige Massen mit geringerer Faser-, oder Faserbündellänge geschichtet.

[0019] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Kohlenstoffasern in Form von beschichteten Kurzfaserbündeln eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei mit graphitiertem Kohlenstoff beschichtete Fasern, beziehungsweise Faserbündel mit mittleren Längen unterhalb von 5 mm.

[0020] Als thermisch aushärtbare Binder werden Pecher wie Kohlenteerpech oder Erdölpech und/oder bevorzugt härtbare Harze wie Phenolharze, Epoxidharze, Polyimide, füllstoffhaltige Mischungen mit Furfurylalkohol oder Furanharze eingesetzt. Die Massen werden hierzu in eine Preßform eingefüllt, wobei in der Form verlorene Kerne vorgesehen werden. Die Kerne nehmen den Raum der später in der Verbundkeramik zu bildenden Hohlräume oder Aussparungen ein. Nach dem Befüllen der Preßform wird die Masse gepreßt und unter Temperatureinwirkung ausgehärtet.

[0021] Gemäß der Erfindung werden unschmelzbare, aber gegebenenfalls carbonisierbare Materialien für die Kerne eingesetzt. Diese Materialien zersetzen sich zumindest teil-

weise während der thermischen Behandlung bis zur und während der Carbonisierung des Grünkörpers unter Volumenschwindung. Maßgeblich ist hierbei, daß die Kerne während der Zersetzung eine erhebliche Volumenschwindung von mindestens 10% ihres Ausgangsvolumens, zumindest aber eine größere Volumenschwindung als der Grünkörper erfahren, so daß sich das Kernmaterial vom Grünkörper ablöst. Hierdurch wird vermieden, daß der Austritt der gasförmigen Zersetzungsprodukte (Pyrolysegase) zu einer Schädigung des Grünkörpers beziehungsweise des C/C-Körpers führt.

[0022] Die Kerne bestehen aus einem nicht-schmelzbaren Material, das im allgemeinen eine hohe Formbeständigkeitstemperatur besitzt, üblicherweise mindestens 200°C, bevorzugt mindestens 230°C, und insbesondere mindestens 250°C. Hierdurch sind höhere Aushärtungstemperaturen des Grünkörpers bei der Formgebung möglich, wodurch sich unter anderem in vorteilhafter Weise der Aushärtungsprozeß beschleunigen läßt. Häufig werden die unschmelzbaren Kerne während der Carbonisierung des Grünkörpers jedoch vollständig oder nahezu vollständig zersetzt, im letzteren Fall werden sie carbonisiert, das heißt, es verbleiben noch Kohlenstoffreste. Bevorzugt sind hier Materialien, die nicht zu pulvrigen, sondern möglichst zu groben Fragmenten carbonisiert werden, da sich letztere in einfacher Weise aus dem Grünkörper entfernen lassen, ohne die Poren des C/C-Körpers zu verstopfen oder zu verkleben. Hierzu gehören insbesondere Hölzer und Kunstholz. Hinsichtlich der Minimierung des Aufwandes zum Entfernen des Kohlenstoffrestes wäre eine möglichst vollständige Pyrolyse anzustreben. Dies würde aber bedeuten, daß sehr viel Pyrolysegas entsteht, mit den oben genannten Nachteilen. Daher werden solche carbonisierbaren Materialien für die Herstellung der Kerne verwendet, die bei Pyrolysetemperaturen von ca. 900°C einen Kohlenstoffrückstand oder Pyrolyserückstand aufweisen, der mindestens 25% und besonders bevorzugt mindestens 30% der Masse des eingesetzten Kerns beträgt. Geeignete Materialien für carbonisierbare Kerne sind Holz, Preßholz, synthetische Holzformmassen und Duroplaste. Bevorzugt sind mit Harnstoff- oder Melaminharzen gebundenes Preßholz und synthetisches Holz.

[0023] Es ist auch möglich, faserverstärkte und/oder gefüllte Materialien für die Kerne zu verwenden, bei denen die Matrix unschmelzbar, jedoch thermisch vollständig oder zumindest teilweise abbaubar ist, und bei denen die Füllstoffe nach dem thermischen Abbau zurückbleiben. Solche Füllstoffe sind die bekannten inerten Füllstoffe aus keramischen Materialien, Mineralstoffen, Glas und Metallen, wie Kreide, Glaskugeln (Mikroglaskugeln, "microspheres"), Mineralfasern wie Wollastonit, Glasfasern, Kohlenstofffasern, und keramische Fasern wie Siliciumnitrid- oder -carbidfasern.

[0024] Nach der Carbonisierung des Grünkörpers werden gegebenenfalls angefallene Pyrolyse-, beziehungsweise Kohlenstoffreste oder die Reste der Füllstoffe in den gebildeten Hohlräumen beispielsweise durch Ausblasen mit einem Luftstrom beseitigt und es wird ein poröser C/C-Körper mit Hohlräumen oder Ausnehmungen erhalten, der sich weiterverwerten läßt. Er kann nachbearbeitet oder wiederum zu komplexeren Strukturen zusammengesetzt oder geklebt werden.

[0025] Im einem fünften Schritt wird der poröse C/C-Körper gegebenenfalls nachverdichtet, um zu einem besser gebrauchsfähigen Werkstück zu gelangen.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Kohlenstoff des C/C-Körpers durch eine Schmelzinfiltration mit Metallen und die gegebenenfalls anschließende Wärmebehandlung zumindest teilweise zu den entsprechenden Carbiden umgesetzt.

Bevorzugt ist die Schmelzinfiltration mit Silicium, wobei sich zumindest ein Teil des Kohlenstoffs (bevorzugt der Kohlenstoff in der Matrix) zu Siliciumcarbid umsetzt; die Matrix enthält dann SiC, nicht umgesetzten Kohlenstoff sowie nicht umgesetztes Silicium. Hierzu wird der C/C-Körper mit Siliciumpulver überschichtet und auf Temperaturen von ca. 1500 bis ca. 1800°C im Vakuum erhitzt. Je nach beabsichtigter Verwendung ist es dabei nicht zwingend notwendig, den gesamten C/C-Körper in C/SiC umzusetzen, im allgemeinen wird aber zumindest die Randschicht zu C/SiC umgesetzt. Obwohl die Siliciumschmelzinfiltration das bevorzugte Verfahren ist, kann der C/C-Körper auch mit anderen üblichen Verfahren unter Ausbildung der in der Verbundwerkstofftechnologie gängigen Matrices nachverdichtet werden. Insbesondere kann das Flüssigsiliciumverfahren auch mit Siliciumlegierungen durchgeführt werden, die unter anderem Metalle wie Cr, Fe, Co, Ni, Ti und/oder Mo enthalten können.

[0027] Das beschriebene Verfahren kann bevorzugt zur Herstellung von Bremsscheiben oder Kupplungsscheiben verwendet werden. Hierbei werden in eine zylindrische Form die preßfähige Masse sowie die Kerne gefüllt, wobei als unterste und oberste Lage bevorzugt durchgehende Schichten der preßfähigen Masse gefüllt werden. Die Dicke der Boden- und Deckschicht beträgt nach dem Verpressen vorzugsweise mindestens 7 mm. Der Formkörper, der die Brems- oder Kupplungsscheibe bildet, hat üblicherweise die Gestalt einer Ringscheibe, d. i. der achsennahe Raum ist durchgehend über die gesamte Dicke der Scheibe leer. Die Kerne werden bevorzugt rotationssymmetrisch um die Achse des Zylinders angeordnet, wobei bevorzugt mindestens 2 und höchstens 16 Kerne eingesetzt werden. Die Form der Kerne ist bevorzugt derart, daß die gebildeten Hohlräume von der Peripherie des zylindrischen Formkörpers bis zum inneren Rand des Formkörpers reichen und damit einen offenen Durchgang zwischen dem inneren und äußeren zylindrischen Rand der Ringscheibe bilden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien, wobei

- im ersten Schritt Kerne hergestellt werden, deren Form der von Hohlräumen in den Hohlkörpern entspricht,
- im zweiten Schritt ein Grünkörper hergestellt wird, indem in eine Preßform die Kerne und eine preßfähige Masse so gefüllt werden, daß die Position der Kerne der Position der zu bildenden Hohlräume entspricht, wobei die preßfähige Masse Kohlenstofffasern und/oder Kohlenstoffäden und Pech und/oder Harze enthält, welche bei Wärmebehandlung unter Ausschluß von Oxydationsmitteln Kohlenstoffhaltige Rückstände bilden,
- im dritten Schritt der Grünkörper durch Erwärmen auf eine Temperatur von 120°C bis 280°C unter Druck verfestigt wird,
- im vierten Schritt der verfestigte Grünkörper durch Erhitzen unter Ausschluß von Luft und anderen Oxydationsmitteln auf eine Temperatur von ca. 750°C bis ca. 1100°C zu einem C/C-Körper carbonisiert wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Kerne aus einem nicht schmelzbaren Material oberhalb der Härtungstemperatur bei der Druckformgebung der preßfähigen Masse zumindest um 10% des ursprünglichen Volumens schwinden und einen Pyrolyserückstand bei ca. 900°C von mindestens 25% der ursprünglichen Masse

hinterlassen, so daß sich die Kerne aus dem carbonisierten Körper leicht entnehmen lassen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an den vierten Schritt im fünften Schritt der C/C-Körper unter Erhalt seiner Form mit flüssigem Metall infiltriert wird, wobei zumindest teilweise eine Reaktion des Kohlenstoff-Anteils der Matrix des C/C-Körpers mit dem Metall unter Bildung von Carbiden abläuft.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwindung mindestens 20% des ursprünglichen Kernvolumens beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwindung bei Temperaturen von mindestens 20°C oberhalb der Formgebungstemperatur des Grünkörpers aus dem dritten Schritt einsetzt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die preßfähige Masse des zweiten Schrittes als Verstärkungsmittel Kohlenstoffasern mit einer mittleren Länge von mindestens 5 mm enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die preßfähige Masse des zweiten Schrittes so in die Form gefüllt wird, daß die Kohlenstoffasern überwiegend parallel zur Richtung der höchsten Zugbeanspruchung des resultierenden Formteils orientiert sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die preßfähige Masse des zweiten Schrittes als Verstärkungsmittel Kohlenstoffasern in Form von beschichteten Kurzfaserbündeln enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der preßfähigen Massen Pech ausgewählt aus Kohlenteerpech oder Erdölpech und/oder Harze ausgewählt aus Phenolharzen, Epoxidharzen, Polyimiden, füllstoffhaltigen Mischungen mit Furfurylalkohol und Furanharzen enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Kerne einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient bis zu seiner Zersetzungstemperatur von höchstens $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ aufweist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Kerne bei Temperaturen von ca. 900°C einen Kohlenstoffrückstand oder Pyrolyserückstand aufweist, der mindestens 30% der Masse des eingesetzten Kerns beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Kerne ausgewählt ist aus Holz, Preßholz, synthetischen Holzformmassen und Duroplasten.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der Kerne Füllstoffe enthält,

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe ausgewählt sind aus keramischen Materialien, Mineralstoffen, Metallen, Glas und Duroplasten.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe ausgewählt sind aus Kreide, Glaskugeln, Mikrogaskugeln, Wollastonit, Glasfasern, Kohlenstoffasern und keramischen Fasern.

15. Verwendung von Hohlkörpern mit einer scheiben-

förmigen Außenkontur hergestellt nach dem Verfahren des Anspruchs 1 als Brems- oder Kupplungsscheibe.
16. Verwendung von Hohlkörpern mit einer scheibenförmigen Außenkontur hergestellt nach dem Verfahren des Anspruchs 2 als Brems- oder Kupplungsscheibe.

- Leerseite -

Production of hollow bodies made from fiber-reinforced ceramic materials, used in brake and clutch disk production, comprises forming cores, forming green body from cores and carbonizing

Patent Number: DE10148659

Publication date: 2003-02-06

Inventor(s): HEINE MICHAEL (DE); HUENER RONALD (DE); BAUER MORITZ (DE); GRUBER UDO (DE); KIENZLE ANDREAS (DE); RAHN ANDREAS (DE); ZIMMERMANN-CHOPIN RAINER (DE)

Applicant(s): SGL CARBON AG (DE)

Requested

Patent: DE10148659

Application

Number: DE20011048659 20011002

Priority Number

(s): DE20011048659 20011002

IPC

Classification: C04B35/83; F16D65/12; F16D13/38

EC

Classification:

Equivalents: EP1300376

Abstract

Production of hollow bodies made from fiber-reinforced ceramic materials comprises forming cores with shape of hollow chambers of hollow bodies; forming green body from cores and pressable mass; reinforcing green body by heating under pressure; and carbonizing with exclusion of air and other oxidizing agents to form carbon reinforced body. Production of hollow bodies made from fiber-reinforced ceramic materials comprises forming cores with a shape of the hollow chambers of the hollow bodies; forming a green body from the cores and a pressable mass; reinforcing green body by heating to 120-280 deg C under pressure; and carbonizing by heating to 750-1100 deg C with the exclusion of air and other oxidizing agents to form a carbon reinforced body. The cores are made from a material which does not melt above the hardening temperature during molding of the pressable mass and a pyrolysis residue.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Description

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern aus faserverstärkten keramischen Materialien. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur endkonturnahen Herstellung eines porösen faserverstärkten Kohlenstoffhaltigen Formkörpers mit Ausnehmungen oder Hohlräumen, insbesondere eines faserverstärkten C/C-Körpers (mit Kohlenstoffasern verstärkter Kohlenstoff, engl. "CFC" oder "CFRC", carbon fibre reinforced carbon), der aus binderhaltigen Faserstoffmassen mittels eines Pressvorganges unter Verwendung von Presskernen geformt und in einer nachfolgenden thermischen Behandlung zu C/C umgesetzt wird, sowie gegebenenfalls die Nachverdichtung dieses porösen faserverstärkten Kohlenstoff-haltigen Formkörpers unter Ausbildung einer Kohlenstoff-haltigen keramischen Matrix, insbesondere durch eine Flüssigmetall-Infiltration in den C/C-Körper, wobei die Matrix dann Metalle und Metallcarbide sowie gegebenenfalls Reste von nicht umgesetztem Kohlenstoff enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft insbesondere die Herstellung von mit Kohlenstoffasern